

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

7/2 9/25/00
JC856 U.S. PTO
09/610033



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 7月 6日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第191814号

出願人

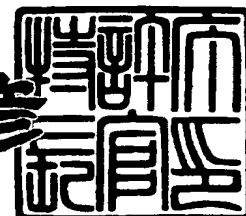
Applicant(s):

コニカ株式会社

2000年 5月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3038140

4382

【書類名】 特許願

【整理番号】 1982234

【提出日】 平成11年 7月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/18
B29C 55/12
C08L 1/00
G02B 1/00

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

 【氏名】 立花 範幾

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

 【氏名】 高田 昌人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

 【氏名】 志村 保男

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

 【氏名】 長澤 忠広

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 植松 富司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セルロースエステルフィルム及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 扁平な粒子を含有することを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項 2】 前記扁平な粒子のアスペクト比が 2～7であることを特徴とする請求項 1 記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 3】 前記扁平な粒子の平均粒径が 0. 2～1 0 μ mであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 4】 前記扁平な粒子が、0. 2～1 0 μ mの平均粒径を有する全粒子の 5 重量%以上含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 5】 前記扁平な粒子が、1 次平均粒径が 0. 2 μ m以下の粒子の 2 次粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 6】 幅方向に保持乾燥される工程を経て製造されたセルロースエステルフィルムであって、平均粒径 0. 2～1 0 μ m以下の粒子を含有し、8 0 μ mの厚さに換算したヘイズが 0. 6 %以下であり、かつフィルムの表裏面の動摩擦係数が 0. 3～1. 5であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項 7】 前記セルロースフィルムの厚さ 8 0 μ m換算での引き裂き強度が 1 8 g 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 8】 前記セルロースエステルフィルムがセルロースの低級脂肪酸エステルを主成分とすることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項記載セルロースエステルフィルム。

【請求項 9】 前記セルロースエステルフィルムが低級脂肪酸セルロースエステルであり、かつ－1 0 0～－1 0℃に冷却してから 0～1 2 0℃に加温する過程で有機溶媒に溶解し、得られたセルロースエステル含有有機溶媒溶解液を、

エンドレスベルト上、或いはドラム支持体上に塗布して製造されたフィルムであることを特徴とすることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 1 0】 前記セルロースエステルフィルムが偏光板用保護フィルムであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 1 1】 粒子を含有したセルロースエステルを支持体上に流延し、加熱後、支持体から剥離して得られたセルロースエステルフィルムを保持乾燥する工程を経てセルロースエステルフィルムを製造する方法において、前記支持体から剥離時の残留溶媒量が 1 0 重量%以上であることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロースエステルフィルムに関し、詳しくは液晶表示装置の偏光板に使用されているセルロースエステルフィルム自体の光学特性及び引き裂き強度を向上した偏光板用保護フィルムに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

セルローストリアセテートフィルムは、透明で、優れた物理的、機械的性質を有し、且つ温度湿度変化に対する寸法変化が少なく、従来から写真フィルム用ベース、製図トレーシングフィルム、電気絶縁材料などの広い分野で使用され、最近では液晶ディスプレイの偏光板用保護フィルムとして使用されている。液晶表示素子の偏光板に使用されるセルローストリアセテートフィルムは、高い光透過性、光学的無配向性、偏光膜との良好な接着性、優れた平面性及び紫外線を吸収し易いこと等が要求される。更に、自動車搭載用の液晶ディスプレイに使用される場合は、高温熱下で劣化のないことや寸法安定性に優れていることなどの良好な耐久性も要求される。

【0003】

上記セルローストリアセートフィルムは、光透過性及び光学的無配向性等において優れた性質を有しているが、例えば紫外線を吸収する性質はないため、液晶ディスプレイの液晶の紫外線による劣化を防止するために、液晶ディスプレイの最も外側に設けられる偏光板の保護フィルムであるセルローストリアセートフィルム中に、紫外線吸収剤を添加することが一般的に行なわれている。

【0004】

詳しくは、液晶用保護フィルムに用いられるセルロースエステルフィルムには、紫外線耐性や搬送性を改善するために微粒子が含有されている。例えば、特開平6-130226号には、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の金属酸化物粒子を含有する技術が、同7-11055号にはメチル基含有シリカ微粒子をセルロースアセートに含有する技術が、同10-44327号にはセルロースエステルフィルムに粒子を塗布する技術が、同10-95862号には、粒子を含有しかつセルロースエステルの透明性を劣化させない技術が記載されている。これらは何れも溶解したセルロースエステルを流延製膜することによりフィルムを製造している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで流延製膜では、溶媒の乾燥時にフィルムの収縮が発生し、どうしてもフィルム表面の品質が劣化してしまうという欠点があるため、乾燥の途中や乾燥後に表面品質を向上させる手段が取られている。例えば、特開平4-152125号では、幅方向に保持乾燥する技術が、同6-278149号には加熱ロールと冷却ロールで処理する技術が記載されている。特に保持乾燥技術は改良効果が大きく、重要な技術である。しかしながら、粒子を含有するフィルムを単純に保持乾燥すると、粒子とフィルムの間に隙間が生じ、ヘイズの上昇、透過率の低下というフィルムの光学特性の劣化と同時に、フィルムの引き裂き強度も劣化するという欠点があった。

【0006】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は流延製膜にて形成されるセルロースエステルフィルムの光学特性の劣化を防止し、同時にフィルム

の引き裂き強度を改善して十分な機械的強度を有するセルロースエステルフィルムを提供することにある。又、その製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は以下の構成により達成された。

【0008】

1. 扁平な粒子を含有することを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【0009】

上記の好ましい態様を以下に示す。

【0010】

- ・前記扁平な粒子のアスペクト比が2～7であること
- ・前記扁平な粒子の平均粒径が0.2～10 μm であること
- ・前記扁平な粒子が、0.2～10 μm の平均粒径を有する全粒子の5重量%以上含有されていること
- ・前記扁平な粒子が、1次平均粒径が0.2 μm 以下の粒子の2次粒子であること。

【0011】

2. 幅方向に保持乾燥される工程を経て製造されたセルロースエステルフィルムであって、平均粒径0.2～10 μm 以下の粒子を含有し、80 μm の厚さに換算したヘイズが0.6%以下であり、かつフィルムの表裏面の動摩擦係数が0.3～1.5であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【0012】

上記1及び2の好ましい態様を以下に示す。

【0013】

- ・前記セルロースフィルムの厚さ80 μm 換算での引き裂き強度が18 g以上であること
- ・前記セルロースエステルフィルムがセルロースの低級脂肪酸エステルを主成分とすること
- ・前記セルロースエステルフィルムが低級脂肪酸セルロースエステルであり、か

つ-100~-10℃に冷却してから0~120℃に加温する過程で有機溶媒に溶解し、得られたセルロースエステル含有有機溶媒溶解液を、エンドレスベルト上、或いはドラム支持体上に塗布して製造されたフィルムであること

・前記セルロースエステルフィルムが偏光板用保護フィルムであること。

【0014】

3. 粒子を含有したセルロースエステルを支持体上に流延し、加熱後、支持体から剥離して得られたセルロースエステルフィルムを保持乾燥する工程を経てセルロースエステルフィルムを製造する方法において、前記支持体から剥離時の残留溶媒量が10重量%以上であることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0015】

即ち本発明は、流延製膜にてフィルムを形成するに際し、粒子を含有するフィルムを保持乾燥することに起因して粒子とフィルムの間に隙間が生じ、フィルムの光学特性の劣化及びフィルムの引き裂き強度が劣化するという欠点を改善せんがためになされたものであり、粒子の粒型について着目し、1次粒子が0.2 μ m以下の小さい粒子を用いればフィルムの保持乾燥時に形成された2次粒子が変形して扁平な形状になりやすく、粒子-フィルム間の隙間の発生が抑えられるということを見出し、本発明に至ったものである。又、一方で粒子が0.2 μ m以上の粒子を含有した場合においてもフィルム中の溶媒残量が10重量%以上の時点で保持乾燥すれば粒子が変形して扁平な形状になりやすく、粒子-フィルム間の隙間の発生が抑えられることも同時に見出し、本発明に至った。

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】

本発明の請求項1の発明は、セルロースエステルフィルムが扁平な粒子を含有することを特徴とする。

【0018】

本発明に係るセルロースエステルとしては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテート

プロピオネートなどが挙げられる。セルローストリアセテートの場合は、特に重合度 250～400、結合酢酸量が 54～62.5% のセルローストリアセテートが好ましく、結合酢酸量が 58～62.5% がベース強度が強くより好ましい。セルローストリアセテートは綿花リンターから合成されたセルローストリアセテートと木材パルプから合成されたセルローストリアセテートのどちらかを単独或いは混合して用いることができる。

【0019】

ベルト支持体（例えばエンドレスベルト）やドラム支持体からの剥離性が良い綿花リンターから合成されたセルローストリアセテートを多く使用した方が生産性効率が高く好ましい。綿花リンターから合成されたセルローストリアセテートの比率が 60 重量% 以上で剥離性の効果が顕著になるため含有率は 60 重量% 以上が好ましく、より好ましくは 85 重量% 以上、更には単独で使用する事が最も好ましい。

【0020】

セルロースアセテートフィルムには、一般に可塑剤を添加する。本発明で用いることのできる可塑剤としては特に限定しないが、リン酸エステル系では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等、グリコール酸エステル系では、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等を単独或いは併用するのが好ましい。可塑剤は必要に応じて 2 種類以上を併用して用いてもよく、この場合、リン酸エステル系の可塑剤の使用比率は 50% 以下がセルロースエステルフィルムの加水分解を引き起こしにくく、耐久性に優れるため好ましい。リン酸エステル系の可塑剤比率は少ない方が更に好ましく、フタル酸エステル系やグリコール酸エステル系の可塑剤だけを使用することが特に好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明において、更に吸水率及び水分率を特定の範囲内にするための好ましい可塑剤の添加量としては、セルロースエステルに対する重量%で3～30重量%であり、より好ましくは10～25重量%、更に好ましくは15～25重量%である。30重量%より多くすると機械強度・寸法安定性が劣化する傾向にある。

【 0 0 2 2 】

本発明のセルロースエステルフィルムには、紫外線吸収剤を用いることが好ましく、紫外線吸収剤としては液晶の劣化防止の点から波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の点より波長400nm以上の可視光の吸収が可及的に少ないものが好ましく用いられる。

【 0 0 2 3 】

本発明においては、特に波長370nmでの透過率が10%以下である必要があり、好ましくは5%以下、より好ましくは2%以下である。

【 0 0 2 4 】

一般に用いられるものとしては、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 2 5 】

本発明においてはこれら紫外線吸収剤の1種以上を用いることが好ましく、異なる2種以上の紫外線吸収剤を含有してもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤等である。不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤をセルロースエステルフィルムに添加するという態様が特に好ましい。

【 0 0 2 7 】

紫外線吸収剤の添加方法はアルコールやメチレンクロライド、ジオキソランなどの有機溶媒に紫外線吸収剤を溶解してからセルロースエステルの有機溶媒溶液

(単に、ドープともいう)に添加するか、又は直接ドープ組成中に添加してもよい。無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースエステル中にディゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

【0028】

本発明における紫外線吸収剤の使用量はセルロースエステルに対する重量%で0.1~2.5重量%、好ましくは0.5~2.0重量%、より好ましくは0.8~2.0重量%である。紫外線吸収剤の使用量が2.5重量%より多いと透明性が悪くなる傾向があり好ましくない。

【0029】

本発明に係るセルロースエステルの溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i s o-プロピルアルコール、n-ブタノールなどの低級アルコール類、シクロヘキサジオキサン類、メチレンクロライドのような低級脂肪族炭化水素塩化物類などを用いることができる。

【0030】

溶剤比率としては例えば、メチレンクロライド70~95重量%、その他の溶剤は5~30重量%が好ましい。又セルロースエステルの濃度は10~50重量%が好ましい。

【0031】

本発明に於けるセルロースエステルフィルムの製造方法は特に制限はなく、当業界で一般に用いられている方法でよく、例えば米国特許2,492,978号、同2,739,070号、同2,739,069号、同2,492,977号、同2,336,310号、同2,367,603号、同2,607,704号、英国特許64,071号、同735,892号、特公昭45-9074号、同49-4554号、同49-5614号、同60-27562号、同61-39890号、同62-4208号等に記載の方法を参考にすることができる。

【0032】

セルロースエステルと溶剤の他に必要な可塑剤、紫外線吸収剤等の添加剤は、予め溶剤と混合し、溶解又は分散してからセルロースエステル溶解前の溶剤に投入しても、セルロースエステル溶解後のドープへ投入しても良い。

【0033】

溶剤を添加した後の加熱温度は使用溶剤の沸点以上であり、かつ該溶剤が沸騰しない範囲の温度が好ましく、例えば60℃以上、80～110℃の範囲に設定するのが好適である。又、圧力は設定温度において、溶剤が沸騰しないように定められる。

【0034】

セルロースエステルを溶解後は冷却しながら容器から取り出すか、又は容器からポンプ等で抜き出して熱交換器などで冷却し、これを製膜に供するが、このときの冷却温度は常温まで冷却してもよいが、沸点より5～10℃低い温度まで冷却し、その温度のままキャストを行うほうが、ドープ粘度を低減できるためより好ましい。

【0035】

本発明においては、セルロースエステルを溶解して得られるドープを支持体上に流延（キャスト工程）し、加熱して溶剤の一部を除去（支持体上乾燥工程）した後、支持体から剥離し、剥離したフィルムを保持乾燥工程（フィルム保持乾燥工程）を通し、更に乾燥加熱（フィルム乾燥工程）して、セルロースエステルフィルムを得るのが最良の手段である。

【0036】

前記キャスト工程における支持体はベルト状もしくはドラム状のステンレスを鏡面仕上げした支持体を使用される。キャスト工程の支持体の温度は一般的な温度範囲0℃～溶剤の沸点未満の温度で流延することができるが、5～30℃の支持体上に流延する方が、ドープをゲル化させ剥離限界時間を上げられるため好ましく、5～15℃の支持体上に流延することが更に好ましい。ここで剥離限界時間とは、透明で平面性の良好なフィルムを連続的に得られる流延速度の限界において、流延されたドープが支持体上にある時間をいう。剥離限界時間は短い方が生産性に優れていて好ましい。

【0037】

前記支持体上乾燥工程ではドープを流延し、一旦ゲル化させた後、流延から剥離するまでの時間を100%とした際、流延から30%以内にドープ温度を40

～70℃にすることにより溶剤の蒸発を促進するもので、それだけ早く支持体上から剥離することができるが、更に剥離強度を増すため好ましくは30%以内にドープ温度を55～70℃にすることがより好ましい。この温度を20%以上維持することが好ましく、40%以上が更に好ましい。支持体上での乾燥に関し、残留溶媒量60～150%の状態では支持体からドープを剥離することが、支持体からの剥離強度が小さくなるため好ましく、残留溶媒量80～120%がより好ましい。

【0038】

ドープを剥離するときの該ドープの温度は0～30℃にすることが剥離時のベース強度を上げることができる上、剥離時のベース破断を防止できるため好ましく、5～20℃がより好ましい。

【0039】

本発明において、支持体上に形成されたフィルム中の残留溶媒量は次式で表される。

【0040】

残留溶媒量＝（残存揮発分重量／加熱処理後フィルム重量）×100%

尚、残存揮発分重量はフィルムを115℃で1時間加熱処理したとき、加熱処理前のフィルム重量から加熱処理後のフィルム重量を引いた値である。

【0041】

フィルム保持乾燥工程では、フィルムを保持して乾燥する際の残留溶媒量が10重量%以上が好ましく、更に好ましくは15重量%以上、最も好ましくは20重量%以上である。0.2～10μmの1次粒子を含有しない場合は、特に残留溶媒量の規定はないが、5重量%以上が好ましい。

【0042】

フィルム保持乾燥工程では一般にロール懸垂方式、ピンテンター方式、又はクリップテンター方式でフィルムを搬送しながら乾燥する方式が採られる。

【0043】

液晶表示用部材として用いられる場合は、テンター方式で幅を保持しながら乾燥させることが寸法安定性を向上させるために好ましい。特に支持体より剥離し

た直後の残留溶媒量が10重量%以上のところで幅保持を行うことが、寸法安定性向上効果をより発揮する上で好ましい。

【0044】

支持体から剥離した後のフィルム保持乾燥工程では、溶媒の蒸発によってフィルムは巾方向に収縮しようとする。高温度で乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この点から、例えば特開昭62-46625号に示されているような乾燥全工程或いは一部の工程を巾方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法、即ちテンター方式が好ましい。

【0045】

フィルム乾燥工程においては支持体から剥離、保持乾燥したフィルムを更に乾燥する工程であり、残留溶媒量を3重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下とすることが、寸法安定性が良好なフィルムを得る上で好ましい。

【0046】

本発明に用いられる微粒子は、上記フィルム保持乾燥工程でのフィルムの変形にともない該微粒子の2次粒子の形状が変化し扁平な粒子となるので、フィルム収縮変形にともなうヘイズの上昇、透過率の劣化が抑えられる。

【0047】

フィルム乾燥工程における乾燥加熱手段は特に制限はなく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う。簡便さの点において熱風で行うのが好ましい。乾燥温度は40～150℃の範囲で3～5段階の温度に分けて段々高くしていくことが好ましく、80～140℃の範囲で行うことが寸法安定性を良くするため更に好ましい。

【0048】

これら流延～乾燥加熱までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。乾燥雰囲気を溶媒の爆発限界濃度を考慮して実施することはもちろんのことである。

【0049】

本発明のセルロースエステルフィルムの製造に用いる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

【0050】

本発明に係るセルロースエステルフィルムの厚さは、一般的には20～200 μm の厚みで使用されるが、LCDに使用される偏光板の薄肉化、軽量化の要望から20～65 μm であることが好ましく、より好ましくは30～60 μm 、更に好ましくは35～50 μm である。これ以上薄い場合は、フィルムの腰の強さが低下するため、偏光板作製工程上でシワ等の発生によるトラブルが発生しやすく、又これ以上厚い場合は、LCDの薄膜化に対する寄与が少ない。

【0051】

本発明における扁平な粒子とはアスペクト比が2～7であるものをいい、好ましくは2.5～6.5、更に好ましくは3～6である。

【0052】

本発明において、アスペクト比とは平均粒径／粒子厚み径を表す。又平均粒径とは光学顕微鏡又は電子顕微鏡でフィルム上から粒子を観察したとき、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を意味し、厚み径とは光学顕微鏡又は電子顕微鏡でフィルム横から粒子を観察したとき、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指す。

【0053】

本発明において、扁平な粒子の1次粒径は0.2 μm 以下を要し、好ましくは5～200 nm、更に好ましくは10～150 nmである。1次粒子はセルロース製造工程で2次粒子を生じ、最終的にフィルム中での平均粒径は0.2～10.0 μm 程度となるのがよい。好ましくは1.0～8.0 μm 、更に好ましくは2.0～5.0 μm である。

【0054】

本発明に係るセルロースエステルフィルム中には、平均粒径0.2～10.0

μm の2次粒子を形成せず、散逸している粒子も存在しており、この状態で扁平な粒子が0.2～10 μm の平均粒径を有する全粒子の5重量%以上含有されている場合に本発明の効果がより強く発揮される。好ましくは10重量%以上である。

【0055】

平均粒径が10 μm を超えた場合はヘイズの劣化等が見られたり、異物として巻状態での故障を発生する原因にもなる。又、平均粒径が0.2 μm 未満の場合は、十分な巻き取り性の改善効果が見られず、特にセルロースエステルフィルムが20～65 μm の場合は顕著である。

【0056】

本発明に係る平均粒径0.2～10.0 μm の2次粒子を形成する1次粒子、又は0.2～10 μm の1次粒子（単に微粒子ともいう）としては、無機化合物でも有機化合物でもよく、無機化合物の例としては、例えば二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化錫等の微粒子が挙げられる。これらの内、ケイ素原子を含有する化合物であることが好ましく、特に二酸化ケイ素微粒子が好ましく、該二酸化ケイ素微粒子としては、例えばアエロジル（株）製のAEROSIL 200、200V、300、R972、R974、R202、R812、R805、OX50、TT600などが挙げられる。

【0057】

有機化合物の例としては、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、フッ素化合物樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

【0058】

本発明において、上記微粒子はセルロースエステルに対して0.04～0.3重量%添加して使用されることが好ましく、更に好ましくは0.05～0.2重量%、最も好ましくは0.05～0.15重量%である。

【0059】

本発明において、セルロースエステルフィルムを製膜するには微粒子と溶剤を混合した組成物を高圧分散装置で処理する方法を挙げる。本発明で用いられる高圧分散装置は、微粒子と溶媒を混合した組成物を、細管中に高速通過させること

で、高剪断や高圧状態など特殊な条件を作り出す装置である。高圧分散装置で処理することにより、例えば管径 $1\sim 2000\mu\text{m}$ の細管中で装置内部の最大圧力条件が $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。更に好ましくは $200\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上である。又その際、最高到達速度が $100\text{m}/\text{秒}$ 以上に達するもの、伝熱速度が $100\text{kcal}/\text{時間}$ 以上に達するものが好ましい。

【0060】

上記のような高圧分散装置にはMicrofluidics Corporation社製の超高圧ホモナイザー（商品名マイクロフルイダイザー）或いはナノマイザー社製ナノマイザーがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えばイズミフードマシナリ製ホモゲナイザー等が挙げられる。

【0061】

本発明においてセルロースエステルフィルムを得るには、微粒子は低級アルコール類を $25\sim 100$ 重量%含有する溶剤中で分散した後、セルロースエステルを溶剤に溶解したドープと混合した後、該混合液を支持体上に流延し、乾燥して製膜する方法によるのが効果的である。低級アルコールの含有比率としては、好ましくは $50\sim 100$ 重量%、更に好ましくは $75\sim 100$ 重量%である。低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

【0062】

本発明において、微粒子は溶媒中で $1\sim 30$ 重量%の濃度で分散されることが好ましい。これを越える濃度で分散すると、粘度が急激に上昇し好ましくない。分散液中の微粒子の濃度としては、好ましくは $5\sim 25$ 重量%、更に好ましくは $10\sim 20$ 重量%である。

【0063】

本発明の請求項6の発明は、幅方向に保持乾燥される工程を経て製造されたセルロースエステルフィルムであって、平均粒径 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 以下の粒子を含有し、 $80\mu\text{m}$ の厚さに換算したヘイズが 0.6% 以下であり、かつフィルムの

表裏面の動摩擦係数が0.3～1.5であることを特徴とするセルロースエステルフィルムである。

【0064】

本発明において、フィルムの80 μ mの厚さに換算したヘイズは、例えばASTM-D1003-52に従って測定できる。該ヘイズとしては0～0.6%であり、好ましくは0～0.4%、更に好ましくは0.1～0.2%である。

【0065】

本発明において、フィルムの表裏面の動摩擦係数は例えばJIS-K-7125(1987)が規定する方法で測定できる。ただしこの場合、フィルムの動摩擦係数を測定するに際し、相手材料として剛球等の金属を用いた場合、フィルムに微粒子を添加した効果を確認することはできない。必ずフィルム同士の動摩擦係数を測定する必要がある。そこで、前記JIS-K-7125に従い、試験片及び相手材料ともにフィルムを用い、かつフィルム表裏面が接触するように配置することで測定できる。本発明において、フィルムの表裏面の動摩擦係数は0.3～1.5であり、より好ましくは0.5～1.3、更に好ましくは0.6～1.0である。

【0066】

本発明では、セルロースエステルフィルムの幅方向の両端に凹凸を付与して端部を嵩高くするいわゆるナーリング加工が施されているのが好ましい。

【0067】

$$\text{比率} X (\%) = (a / d) \times 100$$

上式は、ナーリング高さ(a μ m)のフィルム膜厚(d μ m)に対する比率X(%)を表す式であり、Xが0～25%の範囲に設定される。好ましくは0～15%、より好ましくは0～10%である。この範囲より、ナーリング高さ比率が大きいと巻形状の変形が起こりやすく、又同比率が小さいと巻き取り性が劣化するので好ましくない。

【0068】

ここでは、粒子を含有したセルロースエステルを支持体上に流延し、加熱して溶媒の一部を除去した後、支持体から剥離して得られたセルロースエステルフィ

ルムを保持乾燥（幅保持）する工程を経て、更に乾燥処理を行ってセルロースエステルフィルムを製造する方法が最適であるが、前記支持体から剥離時の残留溶媒量が10重量%以上で保持乾燥を行うことが、寸法安定性向上効果をより発揮する上で好ましい。

【0069】

本発明において、セルロースエステルフィルム中には異物が少ない方が好ましい。特に偏光クロスニコル状態で認識される異物が少ない方が好ましい。偏光クロスニコル状態で認識される異物とは、2枚の偏光板を直行（クロスニコル）状態にし、その間にセルロースエステルフィルムを置いて測定されるものをいう。このような異物は、偏光クロスニコル状態では暗視野中で異物の箇所のみ光って観察されるので、容易にその大きさと個数を識別することができる。

【0070】

異物の個数としては、面積 250 mm^2 当たり偏光クロスニコル状態で認識される大きさが $5\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の異物が200個以下、 $50\text{ }\mu\text{ m}$ を越える異物が実質皆無であることが好ましい。更に好ましくは $5\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の異物が100個以下、より好ましくは50個以下である。

【0071】

上述のような異物の少ないセルロースエステルフィルムを得るには、特に手段を選ばないが、セルロースエステルを溶媒に溶解したドープ組成物を以下のような濾紙を用いて濾過することで達成できる。この場合、濾紙の種類としては、濾水時間が20秒以上の濾紙を用い、かつ濾過圧力を 16 kg/cm^2 以下で濾過して製膜することが好ましい。より好ましくは、30秒以上の濾紙を用いかつ濾過圧力を 12 kg/cm^2 以下、更に好ましくは、40秒以上の濾紙を用いかつ濾過圧力を 10 kg/cm^2 以下で濾過することである。又、上記濾紙は2枚以上重ねて用いることがより好ましく、濾過圧力は濾過流量と濾過面積を適宜選択することでコントロールできる。

【0072】

本発明のセルロースエステルフィルムを用いて得られる偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。例えば、セルローストリ

エステルフィルムをアルカリ処理し、沃素溶液中に浸漬保持乾燥して作製した偏光膜の両面に、完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平 6 - 9 4 9 1 5 号、同 6 - 1 1 8 2 3 2 号に記載されているような接着性を高める方法を使用しても良い。

【 0 0 7 3 】

液晶表示用部材とは液晶表示装置に使用される部材のことで、例えば、偏光板、偏光板用保護フィルム、位相差板、反射板、視野角向上フィルム、防眩フィルム、無反射フィルム、帯電防止フィルムなどが挙げられる。その中でも寸法安定性に対して厳しい要求のある偏光板、偏光板用保護フィルム、位相差板、視野角向上フィルムにおいて、本発明を適用することがより好ましい。

【 0 0 7 4 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下に示す「部」は断りのない限り「重量部」を示す。

【 0 0 7 5 】

実施例 1

・ 試料 1 の作製

1. 分散液 A の作製

エタノール 2 7 部

粒子 1 (二酸化ケイ素微粒子) (商品名: アエロジル 2 0 0 V、

1 次粒径: 1 5 n m ; 日本アエロジル (株) 製) 3 部

の以上を混合し、回転数 5 0 0 r p m にて 3 0 分攪拌後、マントンゴーリン型高圧分散機にて 2 0 0 k g f / c m² の圧力で分散して、分散液 A を作製した。

【 0 0 7 6 】

2. 添加液 A の作製

上記分散液 A 2 2 部

綿花リンターから合成されたセルローストリアセテート 1 2 部

2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェニル)

ベゾトリアゾール 2 6 部

紫外線吸収剤 1 (メチレンクロライド) 290部

上記添加液 A について、遠心式粒度分布測定機 (CAPA 500、堀場製作所 (株) 製) で測定したところ、粒子 1 (二酸化ケイ素微粒子の平均粒径は 1.2 μm であった。

【0077】

3. ドープ組成物 A

綿花リンターから合成されたセルローストリアセテート (酢化度 61.0%) 85部

木材パルプから合成されたセルローストリアセテート (酢化度 61.0%) 15部

エチルフタリルエチルグリコレート (可塑剤) 4部

メチレンクロライド 475部

エタノール 50部

のドープ組成物 A を密封容器に投入し、70℃まで加熱し、攪拌しながらセルローストリアセテート (TAC) を完全に溶解しドープ組成物 A を得た。溶解に要した時間は 4 時間であった。ドープ組成物 A を濾過した後、セルローストリアセテートに対する微粒子の添加比率が 0.05 重量% となるように、ドープ組成物 A と添加液 A とをインラインミキサーにて混合した後、ベルト流延装置を用い、ドープ温度 35℃ で 30℃ のステンレスバンド支持体上に均一に流延した。剥離可能な範囲まで乾燥させた後、ステンレスバンド支持体上からドープを剥離した。このときのドープの残留溶媒量は 25% であった。ドープ流延から剥離までに要した時間は 3 分であった。

【0078】

ステンレスバンド支持体から剥離した後、幅保持しながら多数のロールで搬送させながら第 1 ゾーン 50℃、第 2 ゾーン 90℃、第 3 ゾーン 120℃ の乾燥ゾーンを通し、更に 130℃ の乾燥加熱ゾーンで乾燥を終了させ、フィルム両端に幅 10mm、高さ 4 μm のナーリング加工を施して膜厚 40 μm のセルローストリアセテートフィルム試料 1 を作製した。

【0079】

フィルム幅は1300mm、巻き取り長さは3000mとした。巻き取り張力は初期張力20kg/1300mm、最終巻張力10kg/1300mmとした。

【0080】

・試料2～9の作製

試料1の作製において、幅保持する乾燥ゾーン、乾燥時間を変えることで残留溶媒量を変化させ、又粒子の条件を表1に示すように変化させた以外は同様にしてフィルム試料2～4を作製した。又、試料5～9ではアエロジル200Vの代わりに、サイシリア（富士シリシア化学（株）製 平均粒径1.8μm）を用い同様の試料を作製した。

【0081】

以上のようにして作製したフィルム試料1～9について以下のような性能評価を行った。得られた結果を以下の表1に示す。

【0082】

（評価方法）

・平均粒径、アスペクト比

走査型電子顕微鏡（倍率3000倍）で粒子を観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒径とした。又、場所を変えて粒子100個を観察し、その平均値をもって、平均粒径（1次粒子径又は2次粒子径）とした。またこの平均粒径をもとにアスペクト比を測定した。

【0083】

・ヘイズ

ASTM-D1003-52に従って測定した。

【0084】

・動摩擦係数

フィルム表面と裏面間の動摩擦係数はJIS-K-7125（1987）に準じ、フィルムの表裏面が接触するように切り出し、200gの重りを載せ、サンプル移動速度100mm/分、接触面積80mm×200mmの条件で重りを水

平に引っ張り、重りが移動中の平均荷重（F）を測定し、下記式より動摩擦係数（ μm ）を求めた。

【 0 0 8 5 】

動摩擦係数 = $F \text{ (g f)} / \text{重りの重さ (g f)}$

・ 面品質

以下の基準により目視で判断した。

【 0 0 8 6 】

○・・・表面に凹凸がほとんどなく、製品として全く問題ないレベル

△・・・やや表面に凹凸が見えるが製品としては問題ないレベル

×・・・表面に多数の凹凸が目立ち、製品として使えないレベル。

【0087】

【表1】

試料	1次粒子径	2次粒子径 μm	幅保持 有無	幅保持 開始ゾーン	保持前 残留溶媒量 %	アスペクト比	ヘイス %	動摩擦 係数	面品質	備考
1	15nm	2.5	あり	第1	25	4.5	0.1	0.8	○	本発明
2	15nm	2.4	あり	第2	15	4.0	0.2	0.8	○	本発明
3	15nm	2.2	あり	第3	10	3.1	0.3	0.7	○	本発明
4	15nm	2.5	あり	第3	5	2.0	0.4	0.8	△	本発明
5	15nm	2.5	なし	—	—	1.5	0.3	1.8	×	比較例
6	3.0μm	—	あり	第1	25	—	0.3	1.0	○	本発明
7	3.0μm	—	あり	第2	15	—	0.4	1.1	○	本発明
8	3.0μm	—	あり	第3	10	—	0.5	1.2	△	本発明
9	3.0μm	—	あり	第3	5	—	1.0	1.9	△	比較例

【0088】

表1から明らかなように、扁平な粒子を含有しない試料5は動摩擦係数が高い上にフィルム表面に凹凸が目立つなど、面品質が劣化していることが分かる。即ち、幅方向に保持乾燥を行っていない上にフィルム中の残留溶媒量がないため、粒子の形状が扁平に成らないことに起因している。又試料9はヘイズの値と動摩擦係数が請求項6の範囲外であるため、良好な結果は得られないことが分かる。

【0089】

実施例2

実施例1のドープ組成物のうち、メチレンクロライドを同量の酢酸メチルに変更した以下の組成物

エチルフタリルエチルグリコレート（可塑剤）	4部
酢酸メチル	475部
エタノール	50部

を-100~-10℃に冷却してから、残りのセルローストリアセテートを添加し、0~120℃に加温する過程で有機溶媒に完全に溶解させ、得られたドープを実施例1と同様にして添加液Aとインラインミキサーで混合し、同様の試料21~29を作製した。この試料を用いて、実施例1と同じ評価を行った。得られた結果を以下の表2に示す。

【0090】

【表2】

試料	1次粒子径	2次粒子径 μm	幅保持 有無	幅保持 開始ゾーン	保持前 残留溶媒量 %	アスペクト比	ヘイズ %	動摩擦 係数	面品質	備考
21	15nm	2.5	あり	第1	25	4.5	0.1	0.8	○	本発明
22	15nm	2.4	あり	第2	15	4.0	0.2	0.8	○	本発明
23	15nm	2.2	あり	第3	10	3.1	0.2	0.7	○	本発明
24	15nm	2.5	あり	第3	5	2.0	0.3	0.8	△	本発明
25	15nm	2.5	なし	—	—	1.5	0.2	1.8	×	比較例
26	3.0μm	—	あり	第1	25	—	0.3	1.0	○	本発明
27	3.0μm	—	あり	第2	15	—	0.3	1.1	○	本発明
28	3.0μm	—	あり	第3	10	—	0.5	1.2	△	本発明
29	3.0μm	—	あり	第3	5	—	0.9	1.8	△	比較例

【0091】

表2から明らかなように、ドープ組成物の製造方法を変更して得られた試料についても、扁平な粒子を含有しない試料25は動摩擦係数が高い上にフィルム表面に凹凸が目立つなど、面品質が劣化していることが分かる。又試料29はヘイズの値と動摩擦係数が請求項6の範囲外であるため、良好な結果は得られないことが分かる。

【0092】

【発明の効果】

本発明によれば、流延製膜にて形成されるセルロースエステルフィルムの光学特性の劣化を防止し、同時にフィルムの引き裂き強度を改善して十分な機械的強度を付与できるという顕著に優れた効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流延製膜にて形成されるセルロースエステルフィルムの光学特性の劣化を防止し、同時にフィルムの引き裂き強度を改善して十分な機械的強度を有するセルロースエステルフィルムを提供すること。又、その製造方法を提供すること。

【解決手段】 扁平な粒子を含有することを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社